

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 janvier 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/005210 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C03C 17/34

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002052

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/08290 3 juillet 2002 (03.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace,  
F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY,  
Carinne [FR/FR]; 94, rue Broca, F-75013 Paris (FR).  
HEITZ, Thibaut [FR/FR]; 87D, rue du Fort Saint Irénée,  
F-69005 Lyon (FR). NADAUD, Nicolas [FR/FR]; 63,  
avenue Pasteur, F-94250 Gentilly (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,  
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

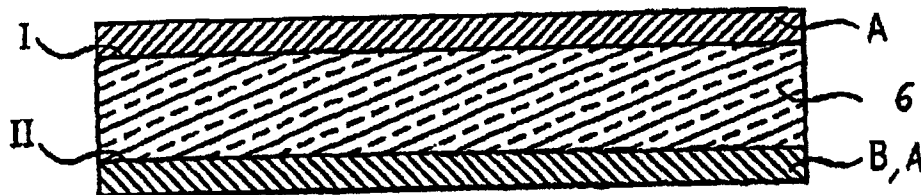
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COMPRISING ANTIGLARE COATING

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate (6) comprising on at least one of its surfaces an antiglare coating, in particular with normal incidence consisting of a stack (A) of thin films. The invention is characterized in that the stack successively comprises: one first film (1) of refractive index  $n_1$  ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness  $e_1$  ranging between 5 and 50 nm, a second film (2) of refractive index  $n_2$  ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness  $e_2$  ranging between 5 and 50 nm, a third film (3) of refractive index  $n_3$  ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness  $e_3$  ranging between 40 and 150 nm, a fourth film (4) of refractive index  $n_4$  ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness  $e_4$  ranging between 40 and 150 nm.

(57) Abrégé : Substrat transparent (6) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence normale fait d'un empilement (A) de couches minces, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement: un première couche (1) d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm, une seconde couche (2) d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm, une troisième couche (3) d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_3$  comprise entre 50 et 150 nm, une quatrième couche (4) d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_4$  comprise entre 40 et 150 nm.



WO 2004/005210 A2

5

## **SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET**

10

L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, destiné à être incorporé dans un vitrage et muni, sur au moins une de ses faces, d'un revêtement antireflet.

Un revêtement antireflet est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc son ratio lumière transmise/lumière réfléchie augmenter, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui. Lorsqu'on cherche à atteindre un effet antireflet maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

Il y a beaucoup d'applications à ce type de produit : il peut servir de vitrage dans le bâtiment, ou de vitrage dans les meubles de vente, par exemple en tant que présentoir de magasin et verre bombé architectural, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même quand l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur. Il peut aussi servir de verre de comptoir.

Des exemples de revêtements antireflets sont décrits dans les brevets EP 0 728 712 et WO97/43224.

La plupart des revêtements antireflets mis au point à ce jour ont été optimisés pour minimiser la réflexion lumineuse à incidence normale, sans prendre en compte l'aspect optique et l'esthétique du vitrage vu de façon oblique, la durabilité mécanique de l'empilement et la tenue du produit aux traitements thermiques. Il est ainsi connu qu'à incidence normale, on peut obtenir des valeurs de réflexion lumineuse  $R_L$  très faibles avec des empilements à quatre couches avec une alternance couche à haut indice / couche à bas indice / couche à haut indice / couche à bas indice. Les couches à haut indice sont généralement en  $TiO_2$  qui présente effectivement un indice très élevé, d'environ 2,45 et les couches à bas indice sont le plus souvent en  $SiO_2$ . Les épaisseurs optiques des couches (le produit de leur épaisseur géométrique par leur indice de réfraction) s'expriment successivement de la façon suivante :  $(e_1 + e_2) < \lambda/4 - e_3 \geq \lambda/2 - e_4 = \lambda/4$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde moyennée dans le domaine du visible autour de 500 nm et  $e_1$  à  $e_4$  les épaisseurs des quatre couches déposées successivement sur le substrat.

L'aspect en réflexion, notamment l'intensité de la réflexion lumineuse, n'est cependant pas satisfaisant dès que l'on s'éloigne un peu d'une vision perpendiculaire au vitrage. La résistance mécanique et la tenue thermomécanique de ce type d'empilements ne sont également pas satisfaisantes.

Des études ont été faites pour prendre en compte un angle de vision oblique, mais n'ont pas donné non plus pleinement satisfaction : on peut par exemple citer le brevet EP-0 515 847 qui propose un empilement deux couches du type  $TiO_2+SiO_2/SiO_2$  ou à trois couches du type  $TiO_2+SiO_2/TiO_2/SiO_2$  déposées par sol-gel, mais qui n'est pas assez performant. Cette technique de dépôt présente également l'inconvénient de produire des empilements de faible résistance mécanique.

L'invention a alors pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus, en cherchant à mettre au point un revêtement antireflet qui garantisse à la fois une bonne esthétique du vitrage et ce quel que soit l'angle d'incidence, et notamment à  $0^\circ$ , une durabilité mécanique élevée et une bonne tenue aux traitements thermiques (recuit, trempe, bombage, pliage), et ceci sans compromettre la faisabilité économique et/ou industrielle de sa fabrication.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à effet antireflet à incidence normale, et se définissant de la façon suivante. Il comporte successivement :

- une première couche 1 à haut indice, d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,3 et d'épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,
- une seconde couche 2 à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,
- une troisième couche 3 à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,3, d'épaisseur géométrique  $e_3$  comprise entre 40 et 150 nm,
- une quatrième couche 4 à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique  $e_4$  comprise entre 40 et 150 nm, cet empilement étant d'une part, adapté pour garantir une bonne esthétique du substrat et ce quel que soit l'angle d'incidence et d'autre part, apte à subir des traitements thermiques.

Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste également la valeur indiquée pour la couche en question.

Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde, nitrure ou d'oxynitrure de métaux comme cela sera détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer à l'empilement antireflet également une fonction antistatique.

L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais s'applique aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

L'invention porte donc sur un empilement antireflet à au moins une séquence de quatre couches alternant couches à haut et bas indices de réfraction.

Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande de basse réflexion

lumineuse, présentant une teinte neutre en transmission et une bonne esthétique en réflexion, et ce quel que soit l'angle d'incidence sous lequel on observe le substrat ainsi revêtu.

La sélection de ces critères a été délicate, car les inventeurs ont pris en  
5 compte la faisabilité industrielle du produit ainsi que l'aspect en réflexion lumineuse à deux niveaux : à la fois en voulant minimiser la valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  à incidence normale en elle-même, mais aussi en voulant obtenir pour la réflexion lumineuse oblique une colorimétrie satisfaisante, c'est-à-dire une couleur en réflexion dont la teinte et l'intensité étaient acceptables sur le  
10 plan esthétique, et ceci sans compromettre les propriétés de durabilité mécanique et de résistance aux traitements thermiques de l'empilement.

Les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au moins 3 ou 4% de la valeur de  $R_L$  dans le visible, et préférentiellement l'obtention de valeurs de  $b^*$  dans le système de colorimétrie ( $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )  
15 négatives pour cette même réflexion lumineuse. Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur verte, bleue ou violette en réflexion (évitant l'aspect jaunâtre) qui est actuellement jugée esthétique dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine du bâtiment. Les inventeurs ont également obtenu que ces mêmes empilements présentent une  
20 résistance à l'abrasion telle que le flou provoqué par un test TABER ne dépasse pas 3% et une résistance aux traitements thermiques telle que le produit puisse être trempé ou bombé à des rayons de courbures supérieurs à 1 mètre et même dans certains cas pour des rayons de courbure de l'ordre de 10 cm.

25 On rappellera ci-après le principe de fonctionnement d'un appareil permettant de réaliser un test TABER.

Sur un échantillon positionné horizontalement sur un plateau tournant reposent 2 meules abrasives tarées à 250 g. Une charge d'appui supérieure(jusqu'à un total de 1 kg) peut être ajustée en fonction du test. Lors  
30 de la rotation de l'échantillon, les meules tournent en sens inverse sur une couronne de 30cm<sup>2</sup>, et ceci 2 fois au cours de chaque rotation.

Le test de résistance à l'abrasion comprend trois étapes :

- une étape de nettoyage des meules
- l'abrasion de l'échantillon proprement dit

-une mesure de flou provoqué par cette abrasion

En ce qui concerne l'étape de nettoyage, elle consiste à positionner à la place de l'échantillon séquentiellement

- un abrasif (25 tours)
- un verre « float » nu (100 tours)

L'étape d'abrasion est réalisée sur un échantillon 10 cm x 10 cm

La mesure de flou est réalisée à l'aide d'un turbidimètre BYK Gardner XL-211. Avec cet appareil on mesure le flou sur l'empreinte laissée par la meule du test TABER lors de l'abrasion de la manière suivante :

$$\Delta H = (\text{Transmission totale de l'échantillon} / \text{Transmission diffusée par l'échantillon}) \times 100$$

Pour l'application visée dans la présente demande, on utilise les conditions opératoires suivantes : Meule CS 10 F, Charge 500 g, 650 tours

Les deux caractéristiques les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

➤ Il a été découvert que contrairement au choix fait habituellement pour les couches à haut indice, il n'était pas nécessaire et il était même désavantageux, de choisir des matériaux à indice très élevé comme le  $\text{TiO}_2$ . Il s'est avéré qu'il était plus judicieux au contraire d'utiliser pour ces couches des matériaux d'indice de réfraction plus modéré, notamment d'au plus 2,2. Cela va ainsi à l'encontre de l'enseignement connu sur les empilements antireflet en général. Il a ainsi été montré que des matériaux présentant des indices autour de 2,0 permettaient d'obtenir de bons antireflets qui présentent des propriétés optiques (réflexion lumineuse à  $0^\circ$ ) comparables à celles obtenues avec des matériaux dont l'indice de réfraction est sensiblement voisin de 2.45 ( $\text{TiO}_2$  par exemple).

➤ Il a également été montré que l'utilisation de matériaux à indice plus modéré tels que  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ ,  $\text{TiZnO}_x$  ou  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  permettait d'augmenter de façon significative les propriétés de résistance mécanique (résistance à l'abrasion, aux rayures, au nettoyage) et de résistance aux traitements thermiques (recuit, trempe, bombage) des empilements.

Les inventeurs ont ainsi exploité le fait qu'à incidence oblique, le spectre de basse réflexion s'élargissait, et que l'on pouvait ainsi se permettre d'utiliser les matériaux dont l'indice est autour de 2, comme l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , le

nitride de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les oxydes mixtes étain-zinc  $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ , les oxydes mixtes zinc-titane  $\text{TiZnO}_x$  ou silicium-titane  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ . Par rapport au  $\text{TiO}_2$  notamment, ces matériaux présentent, en plus de leurs meilleures propriétés mécaniques, l'avantage d'avoir des vitesses de dépôt bien plus élevées quand on utilise la technique de dépôt dite de pulvérisation cathodique. Dans cette gamme modérée d'indices, on a également un choix plus important de matériaux pouvant être déposés par pulvérisation cathodique, ce qui offre plus de souplesse dans la fabrication industrielle et plus de possibilités pour ajouter des fonctionnalités supplémentaires à l'empilement comme cela sera détaillé ci-dessous.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement selon l'invention, cet empilement étant dénommé A :

- $n_1$  et/ou  $n_3$  sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
- $n_2$  et/ou  $n_4$  sont compris entre 1,35 et 1,65.
- $e_1$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
- $e_2$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment inférieur ou égal à 35 nm ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm.
- $e_3$  est compris entre 40 et 120 nm et préférentiellement entre 45 et 80 nm.
- $e_4$  est compris entre 45 et 110 nm et préférentiellement entre 70 et 100 nm..

.Selon une variante de l'invention, on peut remplacer la première couche 1 à haut indice et la seconde couche 2 à bas indice par une couche unique 5 à indice de réfraction dit "intermédiaire"  $e_5$ , notamment compris entre 1,65 et 1,80 et ayant de préférence une épaisseur optique  $e_{\text{opt.5}}$  comprise entre 50 et 140 nm (de préférence 85 à 120 nm). Dans les empilements antireflets conventionnels à trois couches, optimisés pour une vision perpendiculaire, cette épaisseur est plutôt au-dessus de 120 nm. Cette couche à indice intermédiaire a un effet optique similaire à celui d'une séquence couche à haut indice / couche à bas indice quand il s'agit de la première séquence, des deux couches les plus proches du substrat porteur de l'empilement. Elle présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est de préférence à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium, et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde

de zinc, l'oxyde de titane. Elle peut aussi être à base d'oxynitrure ou oxycarbure de silicium et/ou à base d'oxynitrure d'aluminium.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la troisième couche de l'empilement A, celles à haut indice, sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ), les oxydes mixtes étain-zinc ( $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ ), les oxydes mixtes zinc-titane ( $\text{TiZnO}_x$ ) ou silicium-titane ( $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ). Elles peuvent aussi être à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et/ou le nitrure d'aluminium ( $\text{AlN}$ ). Tous ces matériaux peuvent être éventuellement dopés pour améliorer leur propriétés de résistance chimique et/ou mécanique et/ou électrique.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche de l'empilement A, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du  $\text{SiO}_2$  pur (Un exemple en est donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de durabilité escomptée sans trop augmenter l'indice de réfraction de la couche.

Ainsi, les substrats incorporant de telles couches dans leur empilement peuvent subir sans dommage, des traitements thermiques comme un recuit, une trempe, un bombage ou même un pliage. Ces traitements thermiques ne doivent pas altérer les propriétés optiques et cette fonctionnalité est importante pour les vitrages pour comptoir de magasin, car il s'agit de vitrage devant subir des traitements thermiques à haute température, du type bombage, trempe, recuit, opération de feuilletage, où les verres doivent être chauffés à au moins  $120^\circ\text{C}$  (feuilletage) jusqu'à  $500$  à  $700^\circ\text{C}$  (bombage, trempe). Il devient alors décisif de pouvoir déposer les couches minces avant le traitement thermique sans que cela pose de problème (déposer des couches sur un verre bombé est délicat et coûteux, il est beaucoup plus simple sur le plan industriel de faire les dépôts avant tout traitement thermique).

Le bombage peut être avec un petit rayon de courbure (de l'ordre de 1 m), voire avec un très petit rayon de courbure (de l'ordre d'une dizaine de



centimètres), typiquement pour une application relevant des vitrines, comptoirs de magasins en particulier.

On remarquera que, par rapport aux empilements de l'art antérieur, l'empilement selon l'invention et tout particulièrement l'association  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  présente l'avantage d'être stable aux traitements thermiques, de permettre des bombages pour des petits rayons de courbure ( $R=1$  m environ); de même l'association  $\text{SiO}_2$ /oxydes mixtes étain-zinc ou silicium/titane garantit des bombages, voire des pliages pour très petits rayons de courbure ( $R=10$  cm environ). En outre, ces deux associations, qui font l'objet de la présente invention, garantissent une durabilité mécanique et chimique accrues et dans tous les cas supérieure à celles obtenues avec un empilement comportant du  $\text{TiO}_2$ . En effet, aucun empilement de l'art antérieur ne permettait d'obtenir à la fois des propriétés de durabilité mécanique et chimique élevées et une aptitude à subir des bombages et/ou des pliages sans présenter des défauts optiques majeurs.

On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement antireflet que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique. Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrure, car elle améliore la durabilité mécanique et chimique de l'empilement dans son ensemble.

Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées. Il peut tout particulièrement s'agir d'un bicouche du type  $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ . L'avantage en est le suivant : le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tend à se déposer un peu moins facilement, un peu plus lentement qu'un oxyde métallique classique comme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{ZrO}_2$  par pulvérisation cathodique réactive. Pour la troisième couche notamment, qui est la plus épaisse et la plus importante pour protéger l'empilement des détériorations éventuelles résultant d'un traitement thermique, il peut être intéressant de dédoubler la couche de façon à mettre juste l'épaisseur suffisante de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour obtenir l'effet de protection vis-à-vis des traitements thermiques voulus, et à "compléter" optiquement la couche par du  $\text{SnO}_2$  ou du  $\text{ZnO}$ .

Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement A selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut

être particulier, par exemple extra-clair du type "Diamant", ou clair du type "Planilux" ou teinté du type "Parsol", trois produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, ou encore être de type "TSA" ou "TSA ++" comme décrit dans le brevet EP 616 883. IL peut aussi s'agir de verres éventuellement teintés  
5 comme décrit dans les brevets WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0 644 164 ou WO 96/28394. Il peut être filtrant vis-à-vis de rayonnements du type ultraviolet.

L'invention a également pour objet les vitrages incorporant les substrats munis de l'empilement A de couches définies plus haut. Le vitrage en question peut être "monolithique" c'est-à-dire composé d'un seul substrat revêtu de  
10 l'empilement de couches sur une de ses faces. Sa face opposée peut être dépourvue de tout revêtement antireflet, en étant nue ou recouverte d'un autre revêtement B ayant une autre fonctionnalité. Il peut s'agir d'un revêtement à fonction anti-solaire (utilisant par exemple une ou plusieurs couches d'argent entourées de couches en diélectrique, ou des couches en nitrures comme TiN  
15 ou ZrN ou en oxydes métalliques ou en acier ou en alliage Ni-Cr), à fonction bas-émissive (par exemple en oxyde de métal dopé comme SnO<sub>2</sub>:F ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO ou une ou plusieurs couches d'argent), à fonction anti-statique (oxyde métallique dopé ou sous-stoechiométrique en oxygène), couche chauffante (oxyde métallique dopé, Cu, Ag par exemple) ou réseau de  
20 fils chauffants (fils de cuivre ou bandes sérigraphiées à partir de pâte à l'argent conductrice), anti-buée (à l'aide d'une couche hydrophile), anti-pluie (à l'aide d'une couche hydrophobe, par exemple à base de polymère fluoré), anti-salissures (revêtement photocatalytique comprenant du TiO<sub>2</sub> au moins partiellement cristallisé sous forme anatase).

25 Ladite face opposée peut aussi être munie d'un empilement antireflet, pour maximiser l'effet antireflet recherché. Dans ce cas, soit il s'agit également d'un empilement antireflet répondant aux critères de la présente invention, soit il s'agit d'un autre type de revêtement antireflet.

Un autre vitrage intéressant incorporant un substrat revêtu selon  
30 l'invention a une structure feuilletée, qui associe deux substrats verriers à l'aide d'une ou plusieurs feuilles en matériau thermoplastique comme le polyvinylbutyral PVB.. Dans ce cas, l'un des deux substrats est muni, en face externe (opposée à l'assemblage du verre avec la feuille thermoplastique), de l'empilement antireflet selon l'invention. L'autre verre, en face externe

également, pouvant comme précédemment, être nu, revêtu de couches ayant une autre fonctionnalité, revêtu du même d'empilement antireflet ou d'un autre type (B) d'empilement antireflet, ou encore d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité comme dans le cas précédent (cet autre revêtement peut aussi  
5 être disposé non pas sur une face opposée à l'assemblage, mais sur une des faces de l'un des substrats rigides qui se trouve tournée du côté de la feuille thermoplastique d'assemblage). On peut ainsi munir le vitrage feuilleté d'un réseau de fils chauffants, d'une couche chauffante ou d'un revêtement anti-solaire à l'"intérieur" du feuilleté.

10 L'invention comprend aussi les vitrages munis de l'empilement antireflet de l'invention et qui sont des vitrages multiples, c'est-à-dire utilisant au moins deux substrats séparés par une lame de gaz intermédiaire (double ou triple vitrage). Là encore, les autres faces du vitrage peuvent être également traitées antireflet ou présenter une autre fonctionnalité.

15 A noter que cette autre fonctionnalité peut aussi consister à disposer sur une même face l'empilement antireflet et l'empilement ayant une autre fonctionnalité (par exemple en surmontant l'antireflet d'une très fine couche de revêtement anti-salissures.), l'ajout de cette fonctionnalité supplémentaire ne se faisant pas bien entendu au détriment des propriétés optiques.

20 L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflet selon l'invention. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement les unes après les autres, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les  
25 couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrure en présence d'azote. Pour faire du  $\text{SiO}_2$  ou du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , on peut partir d'une cible en silicium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

L'invention a également pour objet les applications de ces vitrages, dont  
30 la plupart ont déjà été évoquées : vitrine, présentoir, comptoir de magasin, vitrages pour le bâtiment, pour tout dispositif d'affichage comme les écrans d'ordinateur, la télévision, tout mobilier verrier, tout verre décoratif, les toits pour automobile. Ces vitrages peuvent être bombés/trempés après dépôt des couches.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

La figure 1 est un substrat muni sur une de ses deux faces d'un empilement antireflet à quatre couches selon l'invention

5 La figure 2 est un substrat muni sur chacune de ses faces d'un empilement antireflet à quatre couches selon l'invention,

Tous les exemples 1 à 4 concernent des empilements antireflets à quatre couches. Les couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive, en  
10 atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en SiO<sub>2</sub> ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitruante pour faire des nitrures, et dans une atmosphère mixte oxydante/nitruante pour faire les oxynitrures. Les cibles en Si peuvent contenir  
15 rendre plus conductrices.

Pour les exemples 1 à 4, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

- (6) : Verre  
(1) : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>            indice n1 = 2  
(2) : SiO<sub>2</sub>            indice n2 = 1,46  
20 (3) : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>            indice n3 = 2  
(4) : SiO<sub>2</sub>            indice n4 = 1,46

#### Exemple 1

25 Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces de  
30 l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 1	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,0	1,46	2,0	1,46
$E_i$	35 nm	19 nm	50 nm	90 nm

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant du bâtiment, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  sont respectivement 3 et -10, et la couleur en réflexion à  $0^\circ$  d'incidence est bleue.

### Exemple 2

Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résume l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 2	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,0	1,46	2,0	1,46
$e_i$	18 nm	28 nm	102 nm	90 nm

Cet exemple a pour but de minimiser au maximum la valeur de  $R_L$  du verre 6 suivant diverses incidences et pour lesquelles les valeurs de  $R_L$  sont préférentiellement inférieures à 1%. Cet empilement présente l'avantage d'offrir une absence de variation de la couleur en réflexion suivant l'angle d'incidence, pour ces mêmes valeurs d'incidence, les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  étant avec les caractéristiques précédentes résumées dans le tableau ci-après :

Incidence	$R_L$	$a^*$	$b^*$	Couleur
$0^\circ$	< 1 %	13	-31	Bleu
$20^\circ$	< 1 %	15	-30	Bleu
$40^\circ$	< 1 %	14	-19	Bleu

### Exemple 3

Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique  
5 de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Ce verre est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

- 10 Le tableau ci-dessous résume l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 3	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,0	1,46	2,0	1,46
$e_i$	26 nm	25 nm	76 nm	90 nm

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des  
15 vitrines ou meubles d'exposition ou de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  sont respectivement 27 et -27, et la couleur en réflexion à 0° d'incidence est rouge violet. Cet empilement peut subir des traitements  
20 thermiques, il est trempable et bombable et il n'apparaît pas de défaut optique pour des rayons de courbure supérieurs à 1 m. Le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à  $\Delta H = 6\%$ .

### Exemple 4

25 Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

30 Ce verre est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résume l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 4	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,0	1,46	2,0	1,46
$e_i$	26 nm	25 nm	76 nm	90 nm

5

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines ou meubles d'exposition ou de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 %.

10

Cet empilement présente l'avantage d'offrir une absence de variation de la couleur (rouge violet) en réflexion suivant l'angle d'incidence, pour ces mêmes valeurs d'incidence, les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  étant avec les caractéristiques précédentes résumées dans le tableau ci-après :

15

Incidence	$R_L$	$a^*$	$b^*$	Couleur
0°	< 1 %	27	-27	Rouge violet
20°	< 1 %	24	-18	Rouge violet
40°	1.4 %	14	1	Rouge

20

Cet empilement peut subir des traitements thermiques, il est trempable et bombable et il n'apparaît pas de défaut optique pour des rayons de courbure supérieurs à 1 m. Le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à  $\Delta H = 6\%$ .

Pour les empilements faisant l'objet des exemples 1 à 4, et à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , leur résistance mécanique au test TABER est la suivante (selon méthode déjà explicitée) :

5 Résistance mécanique :  $\Delta H$  (avant trempe) < 1 %

$\Delta H$  (après trempe) < 1 %

et leur résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on ne constate pas de défauts optiques, le flou mesuré après trempe est inférieur à  $\Delta H = 3\%$ , et avantageusement inférieur à 1 %, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 100 cm, on ne constate là encore pas défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à  $\Delta H = 6\%$ .

## 15 EXEMPLE 5

Pour cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

(6) : Verre

(1) :  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  indice  $n_1 = 2,05$

20 (2) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_2 = 1,46$

(3) :  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  indice  $n_3 = 2,05$

(4) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_4 = 1,46$

25 Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

30 Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :



EXEMPLE 5	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,05	1,46	2,05	1,46
$e_i$	20 nm	30 nm	77 nm	91 nm

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines, meubles d'exposition de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  sont respectivement 18 et -19, et la couleur en réflexion à  $0^\circ$  d'incidence est rouge, violet.

Pour l'empilement faisant l'objet de cet exemple 5, et à base de  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ , la résistance mécanique au test TABER (selon méthode précédemment décrite) est la suivante :

Résistance mécanique :  $\Delta H$  (avant trempe) de l'ordre de 3 à 4 %

$\Delta H$  (après trempe) de l'ordre 1.5 à 2.5

15

et leur résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on ne constate pas défauts optiques, le flou mesuré après trempe est inférieur à  $\Delta H = 3\%$ , et avantageusement inférieur à 1 %, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 10 cm, on ne constate là encore pas défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à  $\Delta H = 6\%$ .

20

## EXEMPLE 6

25

Pour cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

(6) : Verre

(1) :  $\text{SiTiOx}$  indice  $n_1 = 2,00$

(2) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_2 = 1,46$

30 (3) :  $\text{SiTiOx}$  indice  $n_3 = 2,00$

(4) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_4 = 1,46$

Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage. Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

10

EXEMPLE 6	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,00	1,46	2,00	1,46
$e_i$	21 nm	28 nm	78 nm	93nm

15

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines et des meubles d'exposition de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de  $a^*, b^*$  sont respectivement 32 , -34, et la couleur en réflexion à 0° d'incidence est rouge violet.

20

Pour l'empilement faisant l'objet de cet exemple 6, à base de  $\text{SiTiOx}$ , la résistance mécanique au test TABER (suivant méthode précédemment décrite) est la suivante :

Résistance mécanique :  $\Delta H$  (avant trempe) de l'ordre de 2 à 3 %

$\Delta H$  (après trempe) environ 2 %

25

30

et la résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on ne constate pas défauts optiques, le flou mesuré après trempe est inférieur à  $\Delta H = 3\%$ , et avantageusement inférieur à 1 %, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 10 cm, on ne constate là encore que peu de défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à  $\Delta H = 6\%$ .

Tous ces exemples (les 1 à 6) sont à comparer avec un empilement connu de l'art antérieur et qui présente les caractéristiques suivantes :

Pour cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

5 (6) : Verre

(1) :  $\text{TiO}_2$  indice  $n_1 = 2,45$

(2) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_2 = 1,46$

(3) :  $\text{TiO}_2$  indice  $n_3 = 2,45$

(4) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_4 = 1,46$

10

Le tableau ci-dessous résumé l'indice  $n_i$  et l'épaisseur géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE de l'art antérieur	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,45	1,46	2,45	1,46
$e_i$	30 nm	30 nm	100 nm	100 nm

15

La réflexion lumineuse est voisine de 0,85, les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  sont respectivement -5.9 , -1.6 .

20 Pour l'empilement faisant l'objet de cet exemple connu de l'art antérieur, à base de  $\text{TiO}_2$ , la résistance mécanique au test TABER (selon méthode précédemment décrite) est la suivante :

Résistance mécanique :  $\Delta H$  (avant trempe) 4.5 %

$\Delta H$  (après trempe) 5 %

25

et la résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on constate quelques défauts optiques, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 100 cm, on constate là encore de nombreux défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est  $\Delta H$  égal à 38 %.

30

On peut également comparer les exemples 1 à 6, à une variante de l'empilement dans lequel l'épaisseur de la quatrième couche a été portée à 70 nm.

5 Verre/SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

Variante de l'empilement A	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4
ni	2.05	1.46	2.05	1.46
ei	20	30	77	70

Optique :  $R_L=4,2\%$   $a^*=6$   $b^*=26$

10 Résistance mécanique :  $\Delta H$  (avant trempe)= 3-4% ;  $\Delta H$  (après trempe)= 1.5-2.5%

Résistance aux traitements thermiques : trempe : pas de défauts, bombage  
pour  $R \geq 10\text{cm}$  : pas de défauts

15 On constate alors que la couleur n'est pas optimisée (elle tend vers le jaune, jaunâtre) et la réflexion lumineuse n'est pas améliorée.

## REVENDEICATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence normale fait  
5 d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement :
  - une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,
  - 10 → une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,
  - une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_3$  comprise entre 40 et 150 nm,
  - une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris  
15 entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_4$  comprise entre 40 et 120 nm, cet empilement étant d'une part, adapté pour garantir une bonne esthétique du substrat et ce quel que soit l'angle d'incidence et d'autre part, apte à subir des traitements thermiques.
2. Substrat (6) selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $n_1$  et/ou  $n_3$   
20 sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
3. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $n_2$  et/ou  $n_4$  sont compris entre 1,35 et 1,65.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $e_1$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre  
25 15 et 25 nm.
5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $e_2$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment inférieur ou égal à 35 nm ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm.
6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en  
30 ce que  $e_3$  est compris entre 45 et 80 nm.
7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $e_4$  est compris entre 45 et 110 nm et préférentiellement entre 70 et 100 nm.

8. Substrat (6), caractérisé en ce que la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire  $e_5$  compris entre 1,65 et 1,80, et ayant de préférence une épaisseur optique  $e_{opt5}$  comprise entre 50 et 140 nm, de préférence entre 85 et 120 nm.
9. Substrat (6) selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitrure ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitrure d'aluminium.
10. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc ( $Sn_xZn_yO_z$ ), ou d'oxydes mixtes zinc-titane ( $TiZnO_x$ ), ou à base d'oxyde mixte silicium/titane ( $Si_xTi_yO_z$ ).
11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme  $SnO_2/Si_3N_4$  ou  $Si_3N_4/SnO_2$ .
12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.
13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit substrat est en verre, clair ou teinté dans la masse.
14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle normal d'incidence.
15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de

l'empilement de couches minces est telle que la valeur de  $b^*$  correspondante dans le système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) est négative, selon un angle normal d'incidence.

16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice un oxyde mixte d'étain/zinc ou silicium titane, un nitrure de silicium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type bombage, trempe, recuit et qu'il présente une durabilité mécanique et chimique élevée.

17. Substrat selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'empilement antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice un nitrure de silicium de façon à ce qu'il présente une durabilité mécanique très élevée, telle que  $\Delta H$  au test TABER soit inférieure à 3 %.

18. Substrat selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'empilement antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice un oxyde mixte d'étain/zinc ou silicium titane de façon à ce qu'il est apte à subir des traitements thermiques importants, notamment un bombage, pliage, de forte sévérité R pouvant atteindre 10 cm

19. Substrat (6) selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est muni sur une de ses faces de l'empilement de couche antireflet et sur son autre face soit d'aucun empilement antireflet, soit également d'un empilement de couches antireflet, soit d'un autre type de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant.

20. Substrat selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'autre type de revêtement antireflet est choisi parmi les revêtements suivants :

- une seule couche à bas indice, inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment d'environ 1,35 - 1,48, notamment à base d'oxyde de silicium,
- une seule couche dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur, notamment du type oxynitrure de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , avec x et y variant dans son épaisseur,
- un empilement à deux couches, comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8, notamment en oxyde d'étain, oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de titane, nitrure de silicium ou d'aluminium, puis une

couche à bas indice, inférieur à 1,65, notamment en oxyde, oxynitride ou oxycarbure de silicium,

- 5    ➔ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,8 du type oxycarbure ou oxynitride de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice élevé supérieur à 1,9 du type  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , une couche à bas indice, inférieur à 1,65 du type oxyde mixte Si-Al, oxyde de silicium.

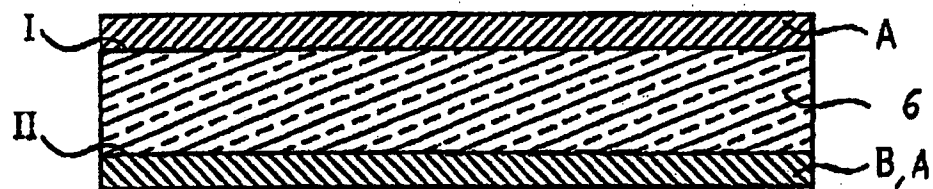
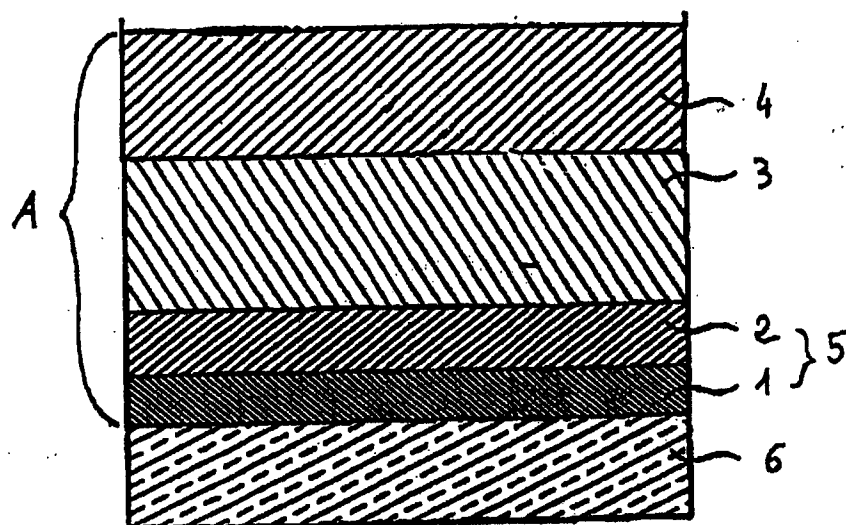
➔ un revêtement anti-salissures

- 10    21. Vitrage multiple, notamment double, ou à structure feuilletée, comportant au moins deux substrats selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que les deux substrats verriers (6, 6') sont associés à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage, de l'empilement antireflet et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet, soit également
- 15    d'un empilement antireflet, soit d'un autre type de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, ledit revêtement ayant une autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

- 20    22. Procédé d'obtention du vitrage selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on dépose le ou les empilements antireflets par pulvérisation cathodique, et l'éventuel revêtement antireflet par une technique sol-gel, une technique de pyrolyse du type CVD, CVD plasma, par pulvérisation cathodique ou décharge couronne.

- 25    23. Application du vitrage selon la revendication 21 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier.





(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 janvier 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/005210 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C03C 17/34, G02B 1/11**

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,  
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002052

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/08290 3 juillet 2002 (03.07.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-  
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY,  
Carinne [FR/FR]; 94, rue Broca, F-75013 Paris (FR).  
HEITZ, Thibaut [FR/FR]; 87D, rue du Fort Saint Irénée,  
F-69005 Lyon (FR). NADAUD, Nicolas [FR/FR]; 63,  
avenue Pasteur, F-94250 Gentilly (FR).

Publiée :

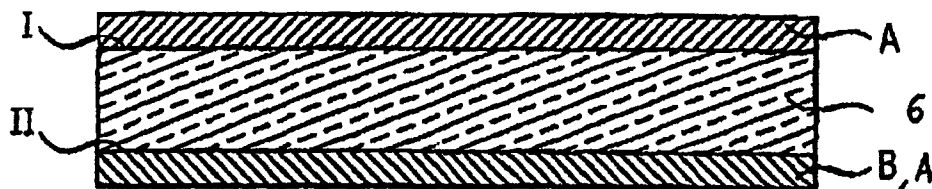
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 8 avril 2004

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COMPRISING ANTIGLARE COATING

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate (6) comprising on at least one of its surfaces an antiglare coating, in particular with normal incidence consisting of a stack (A) of thin films. The invention is characterized in that the stack successively comprises: one first film (1) of refractive index  $n_1$  ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness  $e_1$  ranging between 5 and 50 nm, a second film (2) of refractive index  $n_2$  ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness  $e_2$  ranging between 5 and 50 nm, a third film (3) of refractive index  $n_3$  ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness  $e_3$  ranging between 40 and 150 nm, a fourth film (4) of refractive index  $n_4$  ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness  $e_4$  ranging between 40 and 150 nm.

(57) Abrégé : Substrat transparent (6) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence normale fait d'un empilement (A) de couches minces, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement: un première couche (1) d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm, une seconde couche (2) d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm, une troisième couche (3) d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_3$  comprise entre 50 et 150 nm, une quatrième couche (4) d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_4$  comprise entre 40 et 150 nm.



WO 2004/005210 A3



---

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

PCT/FR 03/02052

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 03/02052

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 43224 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;BOIRE PHILIPPE (FR); ZAGDOUN GEORGES (FR)) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application claims; examples -----	1-3

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2800998	A	18-05-2001	FR 2800998 A1	18-05-2001
			CZ 20021348 A3	17-07-2002
			EP 1206715 A1	22-05-2002
			WO 0137006 A1	25-05-2001
FR 2810118	A	14-12-2001	FR 2810118 A1	14-12-2001
			EP 1297362 A1	02-04-2003
			WO 0194989 A1	13-12-2001
			US 2003175557 A1	18-09-2003
EP 0911302	A	28-04-1999	FR 2730990 A1	30-08-1996
			EP 0911302 A2	28-04-1999
			AT 192125 T	15-05-2000
			CA 2170192 A1	24-08-1996
			DE 69607878 D1	31-05-2000
			DE 69607878 T2	18-01-2001
			EP 0728712 A1	28-08-1996
			ES 2147903 T3	01-10-2000
			FI 960827 A	24-08-1996
			JP 8337441 A	24-12-1996
			US 6238781 B1	29-05-2001
			US 5891556 A	06-04-1999
			US 6337124 B1	08-01-2002
			US 2001002295 A1	31-05-2001
			US 2002001724 A1	03-01-2002
EP 0728712	A	28-08-1996	FR 2730990 A1	30-08-1996
			AT 192125 T	15-05-2000
			CA 2170192 A1	24-08-1996
			DE 69607878 D1	31-05-2000
			DE 69607878 T2	18-01-2001
			EP 0728712 A1	28-08-1996
			EP 0911302 A2	28-04-1999
			ES 2147903 T3	01-10-2000
			FI 960827 A	24-08-1996
			JP 8337441 A	24-12-1996
			US 6238781 B1	29-05-2001
			US 5891556 A	06-04-1999
			US 6337124 B1	08-01-2002
			US 2001002295 A1	31-05-2001
			US 2002001724 A1	03-01-2002
WO 9743224	A	20-11-1997	FR 2748743 A1	21-11-1997
			AT 244690 T	15-07-2003
			BR 9702221 A	23-02-1999
			CA 2227031 A1	20-11-1997
			CZ 9800127 A3	17-06-1998
			DE 69723392 D1	14-08-2003
			EP 0839122 A1	06-05-1998
			WO 9743224 A1	20-11-1997
			JP 11509513 T	24-08-1999
			PL 324499 A1	25-05-1998
			US 6068914 A	30-05-2000

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C17/34 G02B1/11

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 800 998 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 18 mai 2001 (2001-05-18) le document en entier	1-23
X	FR 2 810 118 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 décembre 2001 (2001-12-14) le document en entier	1-23
X	EP 0 911 302 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 avril 1999 (1999-04-28) revendications; exemples	1-23
X	EP 0 728 712 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 août 1996 (1996-08-28) cité dans la demande exemples	1-23
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bomme1, L

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 43224 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;BOIRE PHILIPPE (FR); ZAGDOUN GEORGES (FR)) 20 novembre 1997 (1997-11-20) cité dans la demande revendications; exemples -----	1-3



Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2800998	A	18-05-2001	FR 2800998 A1	18-05-2001
			CZ 20021348 A3	17-07-2002
			EP 1206715 A1	22-05-2002
			WO 0137006 A1	25-05-2001
FR 2810118	A	14-12-2001	FR 2810118 A1	14-12-2001
			EP 1297362 A1	02-04-2003
			WO 0194989 A1	13-12-2001
			US 2003175557 A1	18-09-2003
EP 0911302	A	28-04-1999	FR 2730990 A1	30-08-1996
			EP 0911302 A2	28-04-1999
			AT 192125 T	15-05-2000
			CA 2170192 A1	24-08-1996
			DE 69607878 D1	31-05-2000
			DE 69607878 T2	18-01-2001
			EP 0728712 A1	28-08-1996
			ES 2147903 T3	01-10-2000
			FI 960827 A	24-08-1996
			JP 8337441 A	24-12-1996
			US 6238781 B1	29-05-2001
			US 5891556 A	06-04-1999
			US 6337124 B1	08-01-2002
			US 2001002295 A1	31-05-2001
			US 2002001724 A1	03-01-2002
EP 0728712	A	28-08-1996	FR 2730990 A1	30-08-1996
			AT 192125 T	15-05-2000
			CA 2170192 A1	24-08-1996
			DE 69607878 D1	31-05-2000
			DE 69607878 T2	18-01-2001
			EP 0728712 A1	28-08-1996
			EP 0911302 A2	28-04-1999
			ES 2147903 T3	01-10-2000
			FI 960827 A	24-08-1996
			JP 8337441 A	24-12-1996
			US 6238781 B1	29-05-2001
			US 5891556 A	06-04-1999
			US 6337124 B1	08-01-2002
			US 2001002295 A1	31-05-2001
			US 2002001724 A1	03-01-2002
WO 9743224	A	20-11-1997	FR 2748743 A1	21-11-1997
			AT 244690 T	15-07-2003
			BR 9702221 A	23-02-1999
			CA 2227031 A1	20-11-1997
			CZ 9800127 A3	17-06-1998
			DE 69723392 D1	14-08-2003
			EP 0839122 A1	06-05-1998
			WO 9743224 A1	20-11-1997
			JP 11509513 T	24-08-1999
			PL 324499 A1	25-05-1998
			US 6068914 A	30-05-2000